

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-163446

(43)Date of publication of application : 06.06.2003

(51)Int.Cl.

H05K 3/34
H05K 3/28
// H05K 3/38

(21)Application number : 2002-292386

(71)Applicant : IBIDEN CO LTD

(22)Date of filing : 20.05.1999

(72)Inventor : EN HONCHIN

(30)Priority

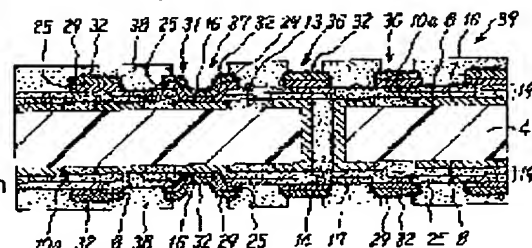
Priority number : 10208671 Priority date : 08.07.1998 Priority country : JP

(54) PRINTED WIRING BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a printed wiring board wherein adherence between a micronized conductor circuit and a solder resist layer is improved, and the conductor circuit and the solder resist layer are stiffly and closely brought into contact with each other and not exfoliated in a solder bump forming part, so that imperfect electric continuity is not caused in the solder bump forming part.

SOLUTION: The printed wiring board 39 is provided in which the conductor circuit 31 for a solder pad and the solder resist layer 38 on the conductor circuit 31 are installed, and apertures 37, 36 for arranging solder member are formed on the solder resist layer 38. In the printed wiring board 39, the conductor circuit 31 for a solder pad is constituted of an electroless plating film 25 and an electrolytic plating film 29, a roughened surface 32 which is treated by etching solution containing copper (II) complex and organic acid is disposed, and the solder resist layer 38 is arranged on the roughened surface 32.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.04.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-163446

(P2003-163446A)

(43) 公開日 平成15年6月6日 (2003. 6. 6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 5 K 3/34	5 0 1	H 0 5 K 3/34	5 0 1 F 5 E 3 1 4
3/28		3/28	B 5 E 3 1 9
// H 0 5 K 3/38		3/38	B 5 E 3 4 3

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2002-292386(P2002-292386)
(62) 分割の表示 特願平11-139539の分割
(22) 出願日 平成11年5月20日 (1999. 5. 20)

(31) 優先権主張番号 特願平10-208671
(32) 優先日 平成10年7月8日 (1998. 7. 8)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000158
イビデン株式会社
岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
(72) 発明者 袁 本鎮
岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1の1 イビデ
ン株式会社大垣北工場内
(74) 代理人 100072051
弁理士 杉村 興作 (外1名)

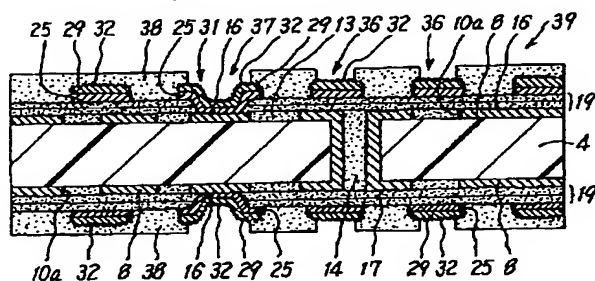
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリント配線板

(57) 【要約】

【課題】 微細化された導体回路と溶剤レジスト層との密着性を高め、はんだバンプ形成部においても、導体回路と溶剤レジスト層とが強固に密着して剥離せず、はんだバンプ形成部に導通不良を引き起こさないプリント配線板を得る。

【解決手段】 はんだパッド用導体回路31とはんだパッド用導体回路31上の溶剤レジスト層38とを備えており、はんだ体を設けるための開口部37、36が溶剤レジスト層38に形成されているプリント配線板39を提供する。本発明のプリント配線板39は、はんだパッド用導体回路31が、無電解めっき膜25と電解めっき膜29とからなり、第二銅錯体と有機酸とを含むエッチング液によって処理された粗化面32を有しており、溶剤レジスト層38が粗化面32上に設けられている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 はんだパッド用導体回路と前記はんだパッド用導体回路上のソルダーレジスト層とを備えており、はんだ体を設けるための開口部が前記ソルダーレジスト層に形成されているプリント配線板において、前記はんだパッド用導体回路が、無電解めっき膜と電解めっき膜とからなり、第二銅鍍体と有機酸とを含有するエッチング液によって処理された粗化面を有しており、前記ソルダーレジスト層が前記粗化面上に設けられていることを特徴とする、プリント配線板。

【請求項 2】 はんだパッド用導体回路と前記はんだパッド用導体回路上のソルダーレジスト層とを備えており、はんだ体を設けるための開口部が前記ソルダーレジスト層に形成されているプリント配線板において、前記はんだパッド用導体回路が、無電解めっき膜と電解めっき膜とからなり、粗化面を有しており、前記粗化面が複数の錨状部と窪み部と稜線とを有し、前記錨状部と前記窪み部と前記稜線とが分散形成されてなり、隣り合う前記錨状部が前記稜線によって繋がってなるとともに、前記窪み部が、前記錨状部と前記稜線とによって囲まれてなり、前記ソルダーレジスト層が前記粗化面上に設けられていることを特徴とする、プリント配線板。

【請求項 3】 前記はんだパッド用導体回路の線幅が、 $50\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載のプリント配線板。

【請求項 4】 前記窪み部が、金属結晶粒子のエッチングによって形成されていることを特徴とする、請求項 2 記載のプリント配線板。

【請求項 5】 前記窪み部が、略多面体形状に扶られていることを特徴とする、請求項 2 記載のプリント配線板。

【請求項 6】 前記稜線が、隣り合う金属結晶粒子の脱落によって形成されていることを特徴とする、請求項 2 記載のプリント配線板。

【請求項 7】 前記稜線が枝分かれていることを特徴とする、請求項 2 記載のプリント配線板。

【請求項 8】 前記稜線が尖っていることを特徴とする、請求項 2 記載のプリント配線板。

【請求項 9】 前記錨状部が、前記錨状部の周囲の金属結晶粒子のエッチングによって形成されていることを特徴とする、請求項 2 記載のプリント配線板。

【請求項 10】 前記各錨状部が各々分散しており、前記錨状部が、前記窪み部と前記稜線とによって囲まれていることを特徴とする、請求項 2 記載のプリント配線板。

【請求項 11】 前記粗化面が、 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ の最大粗度 (Rmax) を有することを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載のプリント配線板。

【請求項 12】 前記粗化面が、 $25\mu\text{m}^2$ 当り、平均 $2\sim 100$ 個の前記錨状部と、平均 $2\sim 100$ 個の前記

窪み部とを有していることを特徴とする、請求項 2 記載のプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント配線板に関し、特に、はんだパッド用導体回路とソルダーレジスト層及びはんだパッド用導体回路とはんだバンプの密着性、はんだバンプの強度を向上させ得るプリント配線板に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、多層配線板の高密度化という要請から、いわゆるビルドアップ多層配線基板が注目されている。このビルドアップ多層配線基板は、例えば、特許文献 1 に開示されているような方法により製造される。

【0003】

【特許文献 1】特公平 4-55555 号公報

【0004】この方法によれば、感光性の無電解めっき用接着剤からなる絶縁材をコア基板上に塗布し、これを乾燥させた後、露光現像することにより、バイアホール用開口を有する層間絶縁樹脂層を形成する。次に、この層間絶縁樹脂層の表面を酸化剤等による処理にて粗化した後、その粗化面にめっきレジストを設け、レジスト非形成部に無電解めっきを施し、バイアホールを含む 2 層の導体回路パターンを形成する。かかる工程を複数回繰り返すことで、多層化したビルドアップ配線基板が得られる。

【0005】かかるプリント配線板は、その表層にはんだバンプが設けられ、このはんだバンプを介して、IC チップと接続される。この際、かかるプリント配線板には、表層のはんだパッド用導体回路を保護し、はんだバンプが互いに融着しないように、ソルダーレジスト層が設けられる。

【0006】また、かかるプリント配線板は、かかるはんだパッド用導体回路とソルダーレジスト層との密着を高めるため、導体回路の表面が粗化处理される。かかる導体回路の粗化处理には、黒化-還元処理、硫酸-過酸化水素によるエッチング、銅-ニッケル-リン針状合金めっき (例えば特許文献 2 参照) 等が用いられている。

【0007】

【特許文献 2】特開平 9-130050 号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】近年、プリント配線板の回路パターンとして、微細配線を用いる技術が注目されている。かかる微細配線によって、導体回路を高密度化できるからである。

【0009】しかしながら、微細化された導体回路では、導体回路とソルダーレジスト層との接触面積が著しく少なくなり、導体回路とソルダーレジスト層との密着性が低下する。特に、プリント配線板の表層において、かかる導体回路が疎の状態では設けられる場合には、導体

10

20

30

40

50

回路と溶剤レジスト層との密着性がより一層低下する。

【0010】本発明は、微細化された導体回路と溶剤レジスト層との密着性を高め、はんだバンプ形成部においても、導体回路と溶剤レジスト層とが強固に密着して剥離せず、はんだバンプ形成部に導通不良を引き起こさないプリント配線板を得ることを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、はんだパッド用導体回路と前記はんだパッド用導体回路上の溶剤レジスト層とを備えており、はんだ体を設けるための開口部が前記溶剤レジスト層に形成されているプリント配線板において、前記はんだパッド用導体回路が、無電解めっき膜と電解めっき膜とからなり、第二銅鍍体と有機酸とを含有するエッチング液によって処理された粗化面を有しており、前記溶剤レジスト層が前記粗化面に設けられている、プリント配線板に係るものである。

【0012】また、本発明は、導体回路と前記導体回路上の溶剤レジスト層とを備えており、はんだ体を設けるための開口部が前記溶剤レジスト層に形成されているプリント配線板において、前記導体回路が、無電解めっき膜と電解めっき膜とからなり、粗化面を有しており、前記粗化面が複数の鍍状部と窪み部と稜線とを有し、前記鍍状部と前記窪み部と前記稜線とが分散形成されてなり、隣り合う前記鍍状部が前記稜線によって繋がってなるとともに、前記窪み部が、前記鍍状部と前記稜線とによって囲まれてなり、前記溶剤レジスト層が前記粗化面に設けられている、プリント配線板に係るものである。

【0013】本発明者は、多層プリント配線板の表層と溶剤レジスト層との密着を改善するために、導体回路表面の粗化方法を種々検討した。特に、本発明者は、 $50\mu\text{m}$ 以下の微細配線で形成された導体回路と溶剤レジスト層との密着性及びはんだバンプの強度を高めたいという要望に対して、黒化還元処理、硫酸過酸化水素によるエッチング及び銅-ニッケル-リン針状合金めっき等の処理方法を検討した。

【0014】ところが、黒化還元処理等は、微細配線の粗化処理として不適切なことが判明した。黒化還元処理や硫酸過酸化水素のエッチング処理では、 $50\mu\text{m}$ 以下の微細配線を用い、配線密度を疎にした場合、粗化面に形成される凸部によって、導体回路と溶剤レジスト層との接地面積が小さくなり、溶剤レジスト層の密着力が向上できないことを知見した。特に、ヒートサイクル条件下において、配線密度が疎の部分で、剥がれることがわかった。それに、はんだパッド内の金属も剥離したり、クラックが起きたりして、はんだバンプの脱落を誘発したりした。

【0015】また、銅-ニッケル-リン針状合金めっき

による粗化層形成は、導体回路と溶剤レジスト層との密着性に優れており、 $50\mu\text{m}$ 以下の微細配線、特に、かかる配線からなる疎の部分でも、十分な密着力を示すことがわかった。しかし、かかる粗化層は、めっきで形成するため、微細配線の密度が高くなると、析出した針状合金が層間絶縁層上で伸び、導体回路同士を接続してしまい、ショートを引き起こすことがわかった。

【0016】銅-ニッケル-リン針状合金めっきによる粗化層形成では、針状合金の伸びによる析出異常を防止するために、めっき液の厳重な管理、制御が必要となる。

【0017】また、樹脂から形成された溶剤レジスト層は、はんだバンプ形成部において、露光や現像を経て、除去される。この時、銅-ニッケル-リン針状合金による粗化層では、針状突起同士が密集しているため、突起と突起の間が狭く、開口部形成の際、現像液や樹脂残りを除去する酸化剤溶液が流れず、樹脂が突起間に残存して、開口部底部に溶剤レジスト樹脂の有機物残さを残すことがある。この残さは、開口部の導体回路とバンプ下金属との間に、導通不良を引き起こすことがある。それに、この残さは、はんだパッド内の貴金属層の未形成、形成不具合を起こし、はんだパッドと導体回路間の強度が低下したりすることがあった。

【0018】このような知見の下、本発明者は、他の粗化処理について鋭意研究した。その結果、第二銅鍍体と有機酸とを含有するエッチング液を用いて、導体回路の表面を処理することで形成した粗化面が、溶剤レジスト樹脂との密着性や、バンプ下金属との密着性に優れており、はんだバンプを形成するのに極めて適していることを突き止め、本発明を完成するに至った。

【0019】本発明のプリント配線板は、かかるエッチング液によって形成されるような、所定の粗面形状の粗化面を導体回路上に有しており、かかる粗化面を介して、溶剤レジスト層が設けられている。かかる粗化面は、 $50\mu\text{m}$ 以下の微細配線からなる配線密度が高い導体回路上にも、銅-ニッケル-リン針状合金めっきのような導通不良を引き起こすことなく形成することができる。

【0020】また、かかる粗化面は、溶剤レジスト層との密着性に優れ、はんだバンプ形成部で溶剤レジスト層が除去されて、導体回路と溶剤レジスト層との接触面積が少なくなった場合や、微細配線からなる配線密度が疎の状態のプリント配線板でも、導体回路と溶剤レジスト層との十分な密着性を確保することができる。

【0021】さらに、かかる粗化面は、溶剤レジスト層が除去されて、はんだバンプ形成用の開口部が設けられる際、粗化面上に樹脂残さが少なく、バンプ下金属との密着性に優れ、はんだバンプ形成部に導通不良を引き起こさない。

【0022】

【発明の実施の形態】図面を参照して、本発明を詳細に説明する。本発明にかかるエッチング液によりはんだパッド用導体回路を処理すると、その表面は、針状合金めっきとは異なり、図1～8に示すような錨状部を有する粗化面となる。図1は、本発明にかかる一例の粗化面の図面代用写真である。この写真は、電子顕微鏡下において、粗化面を斜めから撮影したものである。図2は、本発明にかかる他の例の粗化面の図面代用写真である。この写真も、図1の写真と同様に撮影したものであるが、倍率を高めたものである。図3は、本発明にかかる更に他の例の粗化面の図面代用写真である。この写真は、図2と同様の倍率で、粗化面を電子顕微鏡下に真上から撮影したものである。

【0023】本発明のプリント配線板では、この電子顕微鏡写真が示すようなはんだパッド用導体回路の粗化面を介して、かかる導体回路上にソルダーレジスト層が設けられている。

【0024】図4～8は、かかる粗化面の模式図である。図4は、平面図、図5は、図4のA-A線で切断した縦断面図、図6は、錨状部と窪み部との間で切断した縦断面図、図7は、錨状部の間の稜線を示す縦断面図、図8は、稜線と窪み部との間で切断した縦断面図である。

【0025】図4及び5に示すように、本発明にかかる粗化面は、複数の錨状部1と複数の窪み部2と複数の稜線3とを有しており、錨状部1と窪み部2と稜線3とが分散している。錨状部1とその隣りの錨状部1との間には、図6に示すような窪み部2が形成されている。また、錨状部1とその隣りの錨状部1とは、図7に示すように、稜線3によって互いに繋がっている。窪み部2は、図6と図8に示すように、錨状部1と稜線3とによって囲まれている。

【0026】比較のため、図32に、めっきにより形成された、従来の針状合金からなる粗化層の図面代用写真を示す。この電子顕微鏡写真に示す粗化層では、針状合金同士が重なり、針状合金間に空間が形成されている。かかるCu-Ni-Pからなる針状合金構造は、針状突起同士が密集しているため、突起と突起の間が狭く、現像液や樹脂残りを除去する酸化剤溶液が流れず、また、樹脂が突起間に残存して樹脂残りの原因となる。

【0027】一方、本発明にかかる粗面形状は、最も高い部分に錨状部を有し、この錨状部の周囲の最も低い部分に窪み部が形成されており、錨状部とその隣りの錨状部とは、これらの錨状部よりも低く、窪み部よりも高い稜線によって繋がっており、複雑な凹凸形状を呈する。かかる複雑な凹凸形状の粗化面は、錨状部がソルダーレジスト層に食い込み、導体回路とソルダーレジスト層とを強固に密着させ、はんだバンプ形成部において、特に、微細配線からなる配線密度が疎の状態の場合でも、

導体回路とソルダーレジスト層との間に剥がれを起こさない。また、かかる粗化面は、めっき液との親和性に優れ、めっきが粗化面の窪み部に浸入して、粗化面の錨状部につきまわるため、錨状部がバンプ下金属に食い込み、導体回路とはんだバンプとの密着性を低下させない。

【0028】また、かかる粗化面では、各錨状部は密集していない。また、各錨状部を連結する稜線は、樹脂の流れを妨げないような形状を有している。このため、かかる粗化面では、窪み部間や錨状部間を、現像液や樹脂残りを除去する酸化剤溶液が流れ易く、ソルダーレジスト樹脂が溜まり難い。このため、本発明にかかる粗化面は、現像処理後の樹脂残りがなく、バンプ下金属との密着性に優れている。

【0029】このように、本発明にかかる粗化面は、導体回路とソルダーレジスト層との密着性や、導体回路とバンプ下金属との密着性を維持しつつ、現像処理後の樹脂残りを防止するのに最適な形状を有する。

【0030】本発明にかかる粗化面は、例えば第二銅錯体と有機酸とを含有するエッチング液によって、導体回路表面の金属結晶粒子を脱落させることで形成することができる。かかる粗化面では、金属結晶粒子が大きく脱落した部分で、窪み部（凹部）が形成される。かかる窪み部は、金属結晶粒子に由来する略多面体形の物質が挟り取られたような形状で形成することができる。本発明では、略多面体形とは、三面体、四面体、五面体、六面体等の多面体やこれらの多面体を二種以上組み合わせた多面体の形状をいう。かかる窪み部は、現像処理後の樹脂残りを防止することができる。

【0031】また、かかる粗化面の錨状部は、この錨状部の周囲の金属結晶粒子を脱落させることで形成することができる。このようにして形成した錨状部は、角張った凸部から構成され、窪み部に囲まれており、互いに重なり合うことがない。かかる複雑な凹凸形状を有する粗化面は、ソルダーレジスト樹脂やバンプ下金属との密着性を維持しつつ、現像処理後の樹脂残りを防止することができる。

【0032】更に、かかる粗化面には、隣り合う金属結晶粒子の脱落によって稜線を形成することができる。この稜線は、錨状部とその隣りの錨状部とを、錨状部の高さよりも低い位置で連結する。この稜線は、3つ以上の隣り合う金属結晶粒子を脱落させることで、枝分かれした状態で形成される。また、この稜線は、隣り合う金属結晶粒子が略多面体形状となって脱落することで、尖った状態で形成することができる。かかる稜線は、錨状部を各々分散させ、錨状部が窪み部と稜線とによって囲まれるようにして形成することができる。かかる粗化面は、より一層複雑な凹凸形状を有し、樹脂やバンプ下金属との接触面を拡げ、より密着性を向上させることができると同時に、樹脂残りを防止することができる。

【0033】かかる粗化面は、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の最大粗度 (R_{max}) を有するのが好ましい。 $0.5 \mu\text{m}$ 未満では、ソルダーレジスト層との密着性やパンプ下金属との密着性が著しく低下し、 $10 \mu\text{m}$ を超えると、現像処理後に樹脂残りが発生し、断線等の問題が発生し易くなる。

【0034】また、かかる粗化面は、 $25 \mu\text{m}^2$ 当り、平均 $2 \sim 100$ 個の錨状部と、平均 $2 \sim 100$ 個の窪み部とを有しているのが好ましい。 $25 \mu\text{m}^2$ 当り、平均 $2 \sim 100$ 個の錨状部は、粗化面とソルダーレジスト層との密着性や、粗化面とパンプ下金属との密着性を維持しつつ、現像処理後の樹脂残りを防止でき、 $25 \mu\text{m}^2$ 当り、平均 $2 \sim 100$ 個の窪み部は、錨状部の密集を防止して、現像処理後の樹脂残りの発生を抑止し、かつ、粗化面とソルダーレジスト層との密着性や、粗化面とパンプ下金属との密着性を維持できる。

【0035】本発明にかかる稜線は、 $25 \mu\text{m}^2$ 当り、平均 $3 \sim 3000$ 本形成されるのが望ましい。この範囲の数の稜線は、粗化面の形状を複雑にし、ソルダーレジスト層やパンプ下金属との接触面を拡げ、これらソルダーレジスト層等との密着性を向上させることができると同時に、樹脂残りを除去し易いからである。

【0036】なお、錨状部、窪み部及び稜線の数は、図 2 及び 3 に示すような 5000 倍の電子顕微鏡写真を用い、粗化面をその真上及び斜め上方 45° から撮影し、 $25 \mu\text{m}^2$ の領域を任意に選んで測定し、その平均値を採用した。

【0037】本発明では、かかる粗化面上に、金属層を被覆することができる。図 9～12 は、本発明にかかる他の例の粗化面の断面図である。図 9～12 では、図 4～8 に示すような粗化面が、それぞれ、金属層 51 で被覆されている。

【0038】図 9～12 に示すような金属層 51 は、酸化や腐食し難い金属や、この金属自身が酸化や腐食してもソルダーレジスト樹脂との密着性やパンプ下金属との密着性を損なわない金属からなる。

【0039】また、かかる金属層は、粗化面上における酸化膜や腐食膜の形成を防止し、粗化面を、その形状を保持した状態で被覆しており、ソルダーレジスト樹脂やパンプ下金属と粗化面との密着性を損なわない。

【0040】かかる金属層は、酸化膜や腐食の剥がれに起因する、粗化面とソルダーレジスト層との間の密着強度の低下や、粗化面とパンプ下金属との間の密着強度の低下を防止することができる。

【0041】また、かかる金属層は、粗化面を構成する金属の硬度も高くすることができるため、粗化面における金属破壊が起きず、粗化面とソルダーレジスト層、粗化面とパンプ下金属との間の剥離がより一層防止される。

【0042】本発明にかかるプリント配線板は、粗化面

がかかる金属層を有し、粗化面上に酸化層や腐食層が形成され難く、酸化層や腐食層が形成されても、ソルダーレジスト樹脂やパンプ下金属との密着性が保たれ、加熱によっても、粗化面とソルダーレジスト層との間や粗化面とパンプ下金属との間が剥離することはない。

【0043】かかる金属層は、チタン、亜鉛、鉄、インジウム、タリウム、コバルト、ニッケル、スズ、鉛、ビスマス及び貴金属からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の金属からなる。

【0044】かかる金属は、比較的酸化や腐食し難く、あるいはかかる金属自身が酸化や腐食しても、ソルダーレジスト樹脂やパンプ下金属との間の密着性を低下させない。

【0045】また、かかる金属は、イオン化傾向が銅より大きくかつチタン以下である金属又は貴金属であり、これらの金属又は貴金属の層で、粗化面を被覆すれば、ソルダーレジスト層を粗化する際の局部電極反応による導体回路の溶解を防止することができる。

【0046】比較的酸化又は腐食し難い金属としては、ニッケル、スズ、コバルト、貴金属等の非酸化性金属等が挙げられる。貴金属としては、金、銀、白金、パラジウムから選ばれる少なくとも 1 種が望ましい。

【0047】金属自身が酸化又は腐食しても、この金属層とソルダーレジスト樹脂との密着性を低下させないような金属としては、チタン、亜鉛、鉄、インジウム、タリウム、鉛、ビスマス等の金属を挙げることができる。

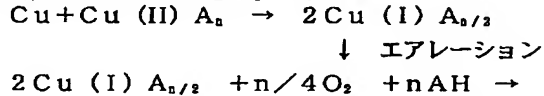
【0048】このように、本発明では、粗化面上に、チタン、亜鉛、鉄、インジウム、タリウム、コバルト、ニッケル、スズ、鉛、ビスマス及び貴金属からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属の金属層を被覆することによって、現像処理後の樹脂残りを防止するのに最適な形状を有しつつ、はんだパッド用導体回路とソルダーレジスト層との密着性や、はんだパッド用導体回路とパンプ下金属との密着性、はんだパンプの強度を向上させることができる。

【0049】粗化面上に金属層を被覆するには、めっき（電解めっき、無電解めっき、置換めっきのいずれかの中選ばれる方法）、蒸着、電着、スパッタ等の方法を用いることができる。

【0050】かかる金属層の厚みは、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ がよい。特に、 $0.03 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の厚みがよい。かかる厚みの金属層は、粗化面の凹凸の形状を維持しながら、銅導体の酸化や腐食を防止できるからである。 $0.01 \mu\text{m}$ 未満の厚みでは、かかる粗化面を完全に被覆することができないし、 $1 \mu\text{m}$ を超えると、粗化面間に被覆する金属が入り込み、粗化面の凹凸を相殺することがあり、粗化面とソルダーレジスト層との密着性や、粗化面とパンプ下金属との密着性を低下させることがある。

【0051】本発明にかかる粗化面の形成方法について説明する。かかる粗化面は、はんだパッドとなる導体回

路を、第二銅錯体と有機酸とを含有するエッチング液で処理することによって、形成することができる。かかるエッチング液は、スプレーやバブリング等の酸素共存条件下で、銅導体回路を溶解させることができる。エッチ*



〔式中、Aは錯化剤（キレート剤として作用）、nは配位数を示す。〕

【0053】上記反応式に示すように、発生した第一銅錯体は、酸の作用で溶解し、酸素と結合して第二銅錯体となって、再び銅の酸化に寄与する。

【0054】本発明で用いる第二銅錯体は、アゾール類の第二銅錯体がよい。この種の第二銅錯体は、金属銅等を酸化する酸化剤として作用する。アゾール類としては、ジアゾール、トリアゾール、テトラゾールがよい。中でも、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール等がよい。アゾール類の第二銅錯体の添加量は、1～15重量%がよい。溶解性及び安定性に優れるからである。

【0055】有機酸は、酸化銅を溶解させるために、第二銅錯体と配合する。アゾール類の第二銅錯体を用いる場合には、有機酸は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、アクリル酸、クロトン酸、シユウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、安息香酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、スルファミン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種がよい。有機酸の含有量は、0.1～30重量%がよい。酸化された銅の溶解性を維持し、かつ溶解安定性を確保するためである。

【0056】本発明にかかるエッチング液には、銅の溶解やアゾール類の酸化作用を補助するために、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン等のハロゲンイオンを加えてもよい。かかるハロゲンイオンは、塩酸、塩化ナトリウム等として供給することができる。ハロゲンイオンの添加量は、0.01～20重量%がよい。形成された粗化面とソルダーレジスト層との密着性に優れるからである。

【0057】本発明にかかるエッチング液は、アゾール類の第二銅錯体と有機酸（必要に応じてハロゲンイオン）とを、水に溶解して調製することができる。また、市販のエッチング液、例えば、メック社製、商品名「メック エッチボンド」を用いることができる。

【0058】かかるエッチング液による平均エッチング量は、0.1～10μmがよい。0.1μm未満では、粗化面とソルダーレジスト層との密着性が低下し、10μmを超えると、樹脂残りが発生し易く、また、50μm以下の微細配線では、断線等が起こり易くなる。

* ングは、次の反応式によって進行すると推定される。

【0052】

【化1】



【0059】本発明では、このようにして形成される粗化面上に、金属層を被覆することができる。かかる金属層は、チタン、亜鉛、鉄、インジウム、タリウム、コバルト、ニッケル、スズ、鉛、ビスマス及び貴金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属からなる。かかる金属層の被覆は、めっき、蒸着、電着、スパッタのいずれかの方法で行うことができる。形成される膜の均一性という点では、めっきで行うのがよい。

【0060】また、本発明では、かかる金属層が均一に形成されるようにするために、粗化面を形成した後、その粗化面を熱処理してから、金属層を形成させることができる。熱処理により、エッチング液及びその残留成分が蒸発し、粗化面の表面状態が均一になるために、金属層が形成し易くなる。

【0061】熱処理の温度は、粗化面の形状や厚み、はんだパッド用導体回路の金属成分や厚み等により、種々の範囲に設定することができる。特に、50～250℃の範囲内がよい。50℃未満の場合は、熱処理の効果が見られないし、250℃を超えると、粗化面が酸化され、形成された金属層が不均一になる。

【0062】本発明では、このようにして形成される所定形状の粗化面上に、ソルダーレジスト層を形成する。かかるソルダーレジスト層の厚さは、5～40μmがよい。薄過ぎると、ソルダーレジスト層がソルダーダムとして機能せず、また、厚過ぎると、はんだパンプ用の開口部を形成し難くなる上、はんだ体と接触して、はんだ体にクラックが生じる原因となるからである。

【0063】ソルダーレジスト層は、種々の樹脂から形成することができる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂やそのアクリレートか、ノボラック型エポキシ樹脂やそのアクリレートを、アミン系硬化剤やイミダゾール硬化剤等で硬化させて形成することができる。

【0064】特に、ソルダーレジスト層に開口を設けて、はんだパンプを形成する場合、ノボラック型エポキシ樹脂かそのアクリレートを、イミダゾール硬化剤で硬化させるのが好ましい。かかる樹脂からなるソルダーレジスト層は、鉛のマイグレーション（鉛イオンがソルダーレジスト層内を拡散する現象）が少ないという利点を持つ。

【0065】また、ノボラック型エポキシ樹脂のアクリレートをイミダゾール硬化剤で硬化させた樹脂の場合、耐熱性、耐アルカリ性に優れ、はんだが溶融する温度

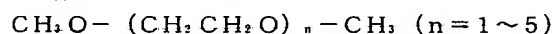
(200℃前後)でも劣化せず、ニッケルめっきや金めっきのような強塩基性のめっき液で分解しない。ノボラック型エポキシ樹脂のアクリレートとしては、フェノールノボラックやクレゾールノボラックのグリシジルエーテルを、アクリル酸やメタクリル酸等と反応させたエポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0066】しかし、ノボラック型エポキシ樹脂のアクリレートから形成されるソルダーレジスト層は、剛直骨格を持つ樹脂で構成されるので、導体回路との間で剥離が生じ易い。本発明にかかる粗化面は、かかる剥離を防止でき、有利である。

【0067】イミダゾール硬化剤は、25℃で液状であるのが望ましい。液状であれば、均一混合し易いからである。かかる硬化剤としては、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール (品名: 1B2MZ)、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール (品名: 2E4MZ-CN)、4-メチル-2-エチルイミダゾール (品名: 2E4MZ) を挙げることができる。

【0068】かかる樹脂及び硬化剤は、グリコールエーテル系の溶剤に溶解し、ソルダーレジスト用組成物とするのが望ましい。かかる組成物からソルダーレジスト層を形成すると、遊離酸素が発生せず、銅パッド表面を酸化させない。また、人体に対する有害性も少ない。

【0069】グリコールエーテル系の溶剤としては、次の一般式:



で表される溶媒を用いることができる。

【0070】特に望ましくは、ジエチレングリコールジメチルエーテル (DMDG) 及びトリエチレングリコールジメチルエーテル (DMTG) からなる群より選ばれた少なくとも1種を用いる。これらの溶剤は、30~50℃程度の加温により、ベンゾフェノンやミヒラーケトン等の反応開始剤を完全に溶解させることができる。かかる溶剤の量は、ソルダーレジスト用組成物の10~40重量%がよい。

【0071】イミダゾール硬化剤の添加量は、ソルダーレジスト用組成物の総固形分に対して、1~10重量%とすることが望ましい。添加量がこの範囲内にあれば、均一混合し易いからである。

【0072】上述したようなソルダーレジスト用組成物には、この他に、各種消泡剤やレベリング剤、開始剤、光増感剤、耐熱性や耐塩基性の改善と可撓性付与のための熱硬化性樹脂、解像度改善のための感光性モノマー等を添加することができる。

【0073】レベリング剤としては、アクリル酸エステルの重合体からなるものがよい。また、開始剤としては、チバガイギー製のイルガキュア I 907、光増感剤としては日本化薬製の DETX-S がよい。

【0074】熱硬化性樹脂には、ビスフェノール型エポキシ樹脂を用いることができる。このビスフェノール型

エポキシ樹脂には、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂とビスフェノール F 型エポキシ樹脂があり、耐塩基性を重視する場合には前者が、低粘度化が要求される場合 (塗布性を重視する場合) には後者がよい。

【0075】感光性モノマーには、多価アクリル系モノマーを用いることができる。多価アクリル系モノマーは、解像度を向上させることができるからである。例えば、日本化薬製の DPE-6A や共栄社化学製の R-604 等の多価アクリル系モノマーを用いることができる。

【0076】かかるソルダーレジスト用組成物には、色素や顔料等を添加してもよい。配線パターンを隠蔽できるからである。かかる色素としては、フタロシアニングリーンを用いることが望ましい。

【0077】また、かかるソルダーレジスト用組成物は、25℃で 0.5~10 Pa・s、より望ましくは、1~10 Pa・s の粘度を有するのがよい。ロールコートで塗布し易いからである。

【0078】かかる組成物よりなるソルダーレジスト層に開口部を、露光、現像処理により形成することができる。

【0079】次に、本発明のプリント配線板を製造する方法について説明する。以下の方法は、主として、セミアディティブ法によるものであるが、フルアディティブ法を採用してもよい。

【0080】本発明では、はんだパッドとなる導体回路を基板の表面に形成した配線基板を作製する。基板としては、ガラスエポキシ基板、ポリイミド基板、ビスマレイミド-トリアジン樹脂基板等の樹脂絶縁基板、セラミック基板、金属基板等を用いることができる。

【0081】かかる配線基板は、内部に複数層の導体回路が形成された多層プリント配線板であってもよい。かかる複数層の導体回路を形成する方法としては、例えば、基板上に設けられた下層導体回路の上に、層間絶縁樹脂層として、無電解めっき用接着剤からなる接着剤層を形成し、この接着剤層表面を粗化して粗化面とし、この粗化面全体に薄付けの無電解めっきを施し、めっきレジストを形成し、めっきレジスト非形成部分に厚付けの電解めっきを施した後、めっきレジストを除去し、エッチング処理して、電解めっき膜と無電解めっき膜とからなる2層の導体回路を形成する方法がある。導体回路は、いずれも銅パターンがよい。

【0082】無電解めっき用接着剤は、酸や酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子が、酸や酸化剤に難溶性の未硬化の耐熱性樹脂中に分散されてなるものが最適である。かかる耐熱性樹脂粒子は、酸や酸化剤で処理することによって溶解除去され、表面に蛸つば状のアンカーからなる粗化面を形成するからである。なお、かかる無電解めっき用接着剤は、組成の異なる2層により構成してもよい。

【0083】酸や酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子としては、(1) 平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末、(2) 平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末を凝集させた凝集粒子、(3) 平均粒径が $2\sim 10\mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粉末と平均粒径が $2\mu\text{m}$ 未満の耐熱性樹脂粉末との混合物、(4) 平均粒径が $2\sim 10\mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粉末の表面に、平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末及び無機粉末の少なくとも1種を付着させた疑似粒子、(5) 平均粒径が $0.1\sim 0.8\mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粉末と平均粒径が $0.8\mu\text{m}$ を超え $2\mu\text{m}$ 未満の耐熱性樹脂粉末との混合物、(6) 平均粒径が $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粉末からなる群より選ばれる少なくとも1種の粒子を用いることが望ましい。これらは、より複雑なアンカーを形成するからである。これらの粒子により得られる粗化面は、 $0.1\sim 20\mu\text{m}$ の最大粗度(Rmax)を有することができる。

【0084】かかる耐熱性樹脂粒子の混合比は、耐熱性樹脂からなるマトリックスの固形分の $5\sim 50$ 重量%、望ましくは $10\sim 40$ 重量%がよい。また、かかる耐熱性樹脂粒子は、アミノ樹脂(メラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂等)、エポキシ樹脂等からなるのがよい。

【0085】酸や酸化剤に難溶性の未硬化の耐熱性樹脂としては、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との樹脂複合体、又は感光性樹脂と熱可塑性樹脂との樹脂複合体からなるのが望ましい。前者については耐熱性が高く、後者についてはバイアホール用の開口をフォトリソグラフィにより形成できるからである。

【0086】かかる熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂等を用いることができる。また、感光化する場合は、熱硬化基をメタクリル酸やアクリル酸等とアクリル化反応させる。特に、エポキシ樹脂のアクリレートが最適である。エポキシ樹脂としては、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型等のノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン変性させた脂環式エポキシ樹脂等を用いることができる。

【0087】熱可塑性樹脂としては、ポリエーテルスルフォン(PES)、ポリスルフォン(PSF)、ポリフェニレンスルフォン(PPS)、ポリフェニレンサルファイド(PPEs)、ポリフェニルエーテル(PPE)、ポリエーテルイミド(PI)等を用いることができる。

【0088】熱硬化性樹脂(感光性樹脂)と熱可塑性樹脂の混合割合は、熱硬化性樹脂(感光性樹脂)/熱可塑性樹脂 $=95/5\sim 50/50$ がよい。耐熱性を損なうことなく、高い物性値が得られるからである。

【0089】次に、かかる無電解めっき用接着剤を硬化させて、層間絶縁樹脂層を形成する一方、この層間樹脂層には、バイアホール形成用の開口を設けることが

できる。

【0090】バイアホール形成用の開口は、無電解めっき用接着剤の樹脂マトリックスが熱硬化樹脂である場合は、レーザー光や酸素プラズマ等を用いて穿孔し、感光性樹脂である場合は、露光現像処理にて穿孔する。なお、露光現像処理は、バイアホール形成用に円パターンが描画されたフォトマスク(ガラス基板がよい)を、円パターン側が感光性の層間樹脂絶縁層の上に密着するように載置した後、露光、現像処理する。

【0091】次に、バイアホール形成用開口を設けた層間樹脂絶縁層(無電解めっき用接着剤層)の表面を粗化する。特に、無電解めっき用接着剤層の表面に存在する耐熱性樹脂粒子を、酸や酸化剤で溶解除去することにより、接着剤層表面を粗化処理する。このとき、層間樹脂絶縁層に粗化面が形成される。

【0092】酸としては、リン酸、塩酸、硫酸等の無機酸、又は蟻酸や酢酸等の有機酸を用いることができる。特に、有機酸を用いるのが望ましい。粗化処理した場合に、バイアホールから露出する金属導体層を腐食させ難いからである。酸化剤としては、クロム酸、過マンガン酸塩(過マンガン酸カリウム等)を用いるのが望ましい。

【0093】かかる粗化面は、 $0.1\sim 20\mu\text{m}$ の最大粗度(Rmax)を有するのが好ましい。厚過ぎると層自体が損傷、剥離し易く、薄過ぎると密着性が低下するからである。特に、セミアディティブ法では、 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ がよい。密着性が確保されつつ、無電解めっき膜が除去されるからである。

【0094】次に、粗化した層間樹脂絶縁層上に触媒核を付与し、全面に薄付けの無電解めっき膜を形成する。この無電解めっき膜は、無電解銅めっきがよく、厚みは、 $1\sim 5\mu\text{m}$ 、より望ましくは、 $2\sim 3\mu\text{m}$ とする。なお、無電解銅めっき液としては、常法で採用される液組成のものを使用することができる。例えば、硫酸銅： 10g/L 、EDTA： 50g/L 、水酸化ナトリウム： 8g/L 、37%ホルムアルデヒド： 10mL 、からなる液組成のものがよい。

【0095】次に、このように形成した無電解めっき膜上に、感光性樹脂フィルム(ドライフィルム)をラミネートし、この感光性樹脂フィルム上に、めっきレジストパターンが描画されたフォトマスク(ガラス基板がよい)を密着させて載置し、露光し、現像処理することにより、めっきレジストパターンを配設した非導体部分を形成する。

【0096】次に、無電解銅めっき膜上の非導体部分以外に電解めっき膜を形成し、導体回路とバイアホールとなる導体部を設ける。電解めっきとしては、電解銅めっきを用いることが望ましく、その厚みは、 $5\sim 20\mu\text{m}$ がよい。

【0097】次に、非導体回路部分のめっきレジストを

除去した後、更に、硫酸と過酸化水素の混合液や過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、塩化第二鉄、塩化第二銅等のエッチング液にて無電解めっき膜を除去し、無電解めっき膜と電解めっき膜の2層からなる独立した導体回路とバイアホールを得る。なお、非導体部分に露出した粗化面上の触媒核は、クロム酸、硫酸と過酸化水素との混合液等により溶解除去する。

【0098】次いで、表層のはんだパッドとなる導体回路に、本発明にかかる粗化面を形成する。かかる粗化面は、前述したアゾール類の第二銅錯体と有機酸の水溶液からなるエッチング液を導体回路表面にスプレイするか、かかるエッチング液に導体回路を浸漬し、バブリングする方法により形成することができる。なお、導体回路は、無電解めっき膜又は電解めっき膜が望ましい。厚延銅箔をエッチングした導体回路では、粗化面が形成され難いからである。

【0099】このようにして形成された粗化面は、更に、その後、エッチング処理、研磨処理、酸化処理、酸化還元処理等によって処理することができ、めっき被膜で被覆することもできる。

【0100】また、かかる粗化面は、チタン、亜鉛、鉄、インジウム、タリウム、コバルト、ニッケル、スズ、鉛、ビスマス及び貴金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層によって被覆することができる。被覆方法は、めっき（電解めっき、無電解めっき、置換めっきのいずれかの中選ばれる方法）、蒸着、電着、スパッタ等で行うことができる。

【0101】かかる処理を施された粗化面を有する導体回路上には、前述したようなソルダーレジスト層を形成することができる。

【0102】

【実施例】図面を参照して、本発明を実施例及び比較例に基づいて説明する。

実施例 1

無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物（上層用接着剤）

〔樹脂組成物A〕クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を80wt%の濃度でDMDGに溶解させた樹脂液を35重量部、感光性モノマー（東亜合成製、アロニックスM315）3.15重量部、消泡剤（サンノブコ製、S-65）0.5重量部、NMP 3.6重量部を撹拌混合して得た。

【0103】〔樹脂組成物B〕ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、エポキシ樹脂粒子（三洋化成製、ポリマーボール）の平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ のもの 7.2重量部と、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のもの 3.09重量部とを混合した後、更にNMP30重量部を添加し、ビーズミルで撹拌混合して得た。

【0104】〔硬化剤組成物C〕イミダゾール硬化剤（四国化成製、2E4MZ-CN）2重量部、光開始剤（チバガ

イギー製、イルガキュア I-907）2重量部、光増感剤（日本化薬製、DET-X-S）0.2重量部、NMP 1.5重量部を撹拌混合して得た。

【0105】層間樹脂絶縁剤調製用の原料組成物（下層用接着剤）

〔樹脂組成物D〕クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を80wt%の濃度でDMDGに溶解させた樹脂液を35重量部、感光性モノマー（東亜合成製、アロニックスM315）4重量部、消泡剤（サンノブコ製、S-65）0.5重量部、NMP 3.6重量部を撹拌混合して得た。

【0106】〔樹脂組成物E〕ポリエーテルスルホン（PES）12重量部とエポキシ樹脂粒子（三洋化成製、ポリマーボール）の平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のもの 14.49重量部とを混合した後、更にNMP30重量部を添加し、ビーズミルで撹拌混合して得た。

【0107】〔硬化剤組成物F〕イミダゾール硬化剤（四国化成製、2E4MZ-CN）2重量部、光開始剤（チバガイギー製、イルガキュア I-907）2重量部、光増感剤（日本化薬製、DET-X-S）0.2重量部、NMP 1.5重量部を撹拌混合して得た。

【0108】樹脂充填剤調製用の原料組成物

〔樹脂組成物G〕ビスフェノールF型エポキシモノマー（油化シェル製、分子量310、YL983U）100重量部、表面にシランカップリング剤がコーティングされた平均粒径 $1.6\mu\text{m}$ の SiO_2 球状粒子（アドマテック製、CRS 110 1-CE、ここで、最大粒子の大きさは後述する内層銅パターンの厚み（ $15\mu\text{m}$ ）以下とする）170重量部、レベリング剤（サンノブコ製、ペレノールS4）1.5重量部を撹拌混合することにより、その混合物の粘度を $23\pm 1^\circ\text{C}$ で $45,000\sim 49,000\text{cps}$ に調整して得た。

【0109】〔硬化剤組成物H〕イミダゾール硬化剤（四国化成製、2E4MZ-CN）6.5重量部。

【0110】プリント配線板の製造

図13～30は、本発明にかかるプリント配線板の一例を製造する際の一連の製造工程の各工程における縦断面図をそれぞれ示す。

(1) 図13に示すような、厚さ1mmのガラスエポキシ樹脂又はBT（ビスマレイミドトリアジン）樹脂からなる基板4の両面に $18\mu\text{m}$ の銅箔5がラミネートされている銅張積層板6を出発材料とした。

【0111】まず、この銅張積層板6には、図14に示すように、ドリル孔7を削孔し、無電解めっき処理を施し、パターン状にエッチングすることにより、基板6の両面に内層銅パターン（下層導体回路）8とスルーホール9を形成した。

【0112】(2) 内層銅パターン8とスルーホール9を形成した基板を水洗いし、乾燥した後、酸化浴（黒化浴）として、 NaOH （ 10g/L ）、 NaClO_2 （ 40g/L ）、 Na_3PO_4 （ 6g/L ）、還元浴として、 NaOH （ 10g

10

20

30

50

／L)、 NaBH_4 (6 g/L) を用いた酸化-還元処理により、内層銅パターン 8 とスルーホール 9 の表面に粗化面 10、11 を設け、図 14 に示すような配線基板 12 を製造した。

【0113】(3) 樹脂組成物 G と硬化剤組成物 H とを混合混練して樹脂充填剤を得、この樹脂充填剤を、調製後 24 時間以内に、基板 12 の両面にロールコートを用いて塗布することにより、導体回路 8 間あるいはスルーホール 9 内に充填し、70℃、20 分間で乾燥させて、樹脂層 13、14 を形成した。

【0114】(4) 前記(3)の処理を終えた基板の片面を、#600 のベルト研磨紙 (三共理化学製) を用いたベルトサンダー研磨により、内層銅パターン 8 の表面やスルーホール 9 のランド 11 の表面に樹脂充填剤が残らないように研磨し、次いで、前記ベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行った。このような一連の研磨を基板の他方の面についても同様に行った。

【0115】(5) 次いで、100℃で 1 時間、120℃で 3 時間、150℃で 1 時間、180℃で 7 時間の加熱処理を行って樹脂充填剤を硬化し、図 15 に示すような配線基板 15 を作製した。この配線基板 15 では、スルーホール 9 等に充填された樹脂充填剤の表層部及び内層導体回路 8 の上面の粗化面 10、11 が除去されており、基板の両面が平滑化され、樹脂層 13 と内層導体回路 8 の側面とスルーホール 9 のランド表面とが粗化面 10a、11a を介して強固に密着し、また、スルーホール 9 の内壁面と樹脂層 14 とが粗化面 11a を介して強固に密着している。即ち、この工程により、樹脂層 13、14 の表面と内層銅パターン 8 の表面が同一平面となる。

【0116】(6) 導体回路を形成したプリント配線板 15 に、アルカリ脱脂してソフトエッチングして、次いで、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd 触媒を付与し、この触媒を活性化した後、硫酸銅 3.2×10^{-2} モル/L、硫酸ニッケル 3.9×10^{-3} モル/L、クエン酸ナトリウム 5.4×10^{-2} モル/L、次亜リン酸ナトリウム 3.3×10^{-1} モル/L、界面活性剤 (日信化学工業製、サーフィール 465) 1.1×10^{-4} モル/L、pH=9 からなる無電解めっき液に浸漬し、浸漬 1 分後に、4 秒当たり 1 回に割合で振動、揺動させて、図 16 に示すように、銅導体回路 8 とスルーホール 9 のランドの表面に Cu-Ni-P からなる針状合金の粗化層 16、17 を設けた。

【0117】更に、ハウフ化スズ 0.1 モル/L、チオ尿素 1.0 モル/L、温度 35℃、pH=1.2 の条件で Cu-Sn 置換反応させ、粗化層 16、17 の表面に厚さ 0.3 μm Sn 層を設けた。Sn 層は特に図示していない。

【0118】(7) 樹脂組成物 D 及び E と硬化剤組成物 F とを攪拌混合し、粘度 1.5 Pa・s に調整して層間樹脂絶縁剤 (下層用) を得た。次いで、樹脂組成物 A 及び B と

硬化剤組成物 C とを攪拌混合し、粘度 7 Pa・s に調整して無電解めっき用接着剤溶液 (上層用) を得た。

【0119】(8) 前記(6)の基板 18 の両面に、前記(7)で得られた粘度 1.5 Pa・s の層間樹脂絶縁剤 (下層用) を、調製後 24 時間以内にロールコートで塗布し、水平状態で 20 分間放置してから、60℃で 30 分の乾燥 (プリベーク) を行い、次に、前記(7)で得られた粘度 7 Pa・s の感光性の接着剤溶液 (上層用) を、調製後 24 時間以内に塗布し、水平状態で 20 分間放置してから、60℃で 30 分の乾燥 (プリベーク) を行い、図 17 に示すような厚さ 35 μm の接着剤層 19 を形成した。

【0120】(9) 前記(8)で接着剤層 19 を形成した基板の両面に、図 18 に示すように、85 μm ϕ の黒円 20 が印刷されたフォトマスクフィルム 21 を密着させ、超高圧水銀灯により 500 mJ/cm² で露光した。この基板を DMTG 溶液でスプレー現像し、更に、超高圧水銀灯により 3000 mJ/cm² で露光し、100℃で 1 時間、120℃で 1 時間、その後 150℃で 3 時間の加熱処理 (ポストベーク) することにより、図 19 に示すような、フォトマスクフィルム 21 に相当する寸法精度に優れた 85 μm ϕ の開口 (バイアホール形成用開口) 22 を有する厚さ 35 μm の層間樹脂絶縁層 (2 層構造) 19 とした。なお、バイアホールとなる開口 22 には、スズめっき層を部分的に露出させた。

【0121】(10) 開口 22 が形成された基板を、クロム酸に 19 分間浸漬し、層間樹脂絶縁層 19 の表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去することにより、この層間樹脂絶縁層 19 の表面を粗化し、図 20 に示すような粗化面 23、24 を形成し、その後、中和溶液 (シブレイ社製) に浸漬してから水洗いした。

【0122】更に、粗面化処理 (粗化深さ 6 μm) した基板の表面に、パラジウム触媒 (アトテック製) を付与することにより、層間樹脂絶縁層 19 の表面 23 とバイアホール用開口の内壁面 24 とに触媒核を付けた。

【0123】(11) このようにして形成した配線基板を、以下に示す組成の無電解銅めっき水溶液中に浸漬して、図 21 に示すように、粗面全体に厚さ 0.6 μm の無電解銅めっき膜 25 を形成した。

〔無電解めっき水溶液〕

EDTA	50	g/L
硫酸銅	10	g/L
HCHO	8	mL/L
NaOH	9	g/L
α 、 α' -ピピリジル	80	mg/L
PEG	0.1	g/L

〔無電解めっき条件〕

70℃の液温度で 30 分

【0124】(12) 前記(11)で形成した無電解銅めっき膜 25 上に、図 22 に示すように、黒円 26 が印刷された市販の感光性ドライフィルム 27 を張り付け、マスクを

載置して、 $100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ で露光、0.8 %炭酸ナトリウムで現像処理し、図 23 に示すような、厚さ $15 \mu\text{m}$ のめっきレジスト 28 を設けた。

〔電解めっき水溶液〕

硫酸	180 g/L
硫酸銅	80 g/L
添加剤 (アトテックジャパン製、カパラシンド GL)	1 mL/L

〔電解めっき条件〕

電流密度	$1 \text{ A}/\text{dm}^2$
時間	30分
温度	室温

【0126】(14)めっきレジスト 28 を 5% KOH で剥離除去した後、そのめっきレジスト 28 の下の無電解めっき膜 25 を、硫酸と過酸化水素の混合液でエッチング処理して溶解除去し、図 25 に示すような、無電解銅めっき膜 25 と電解銅めっき膜 29 とからなる厚さ $18 \mu\text{m}$ の導体回路 30 (パイアホール 31 を含む) を形成した。

【0127】(15)(6)と同様の処理を行い、Cu-Ni-P 針状合金からなる粗化面を形成し、更に、その表面に Sn 置換を行った。

【0128】(16)前記(7)～(15)の工程を繰り返すことにより、更に上層の導体回路を形成し、多層配線基板を得た。

【0129】(17)表層の導体回路を、イミダゾール銅(II)錯体 10 重量部、グリコール酸 7 重量部、塩化カリウム 5 重量部からなるエッチング液、メック社商品名「メックエッチボンド」にて、スプレーを施して、搬送ロールにて送ることでエッチング処理して、図 26 に示すような厚さ $3 \mu\text{m}$ の粗化面 32 を形成した。この粗化面には、スズ置換は行わなかった。

【0130】この粗化面を電子走査顕微鏡 ($\times 5000$) にて真上から測定すると、 $25 \mu\text{m}^2$ の範囲に、図 4～8 に示すような錨状部 1 が平均 11 個、窪み部が平均 11 個、稜線が平均 22 本確認された。

【0131】(18)一方、DMDG に溶解させた 60 重量% のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬製) のエポキシ基 50% をアクリル化した感光性付与のオリゴマー (分子量 4000) を 46.67 g、メチルエチルケトンに溶解させた 80 重量% のビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (油化シェル製、エピコート 1001) 15.0 g、イミダゾール硬化剤 (四国化成製、2E4MZ-CN) 1.6 g、感光性モノマーである多価アクリルモノマー (日本化薬製、R604) 3 g、同じく多価アクリルモノマー (共栄社化学製、DPE6A) 1.5 g、分散系消泡剤 (サンプロコ社製、S-65) 0.71 g を混合し、更に、この混合物に対して光開始剤としてのベンゾフェノン (関東化学製) を 2 g、光増感剤としてのミヒラーケトン (関東化学製) を 0.2 g 加えて、粘度を 25°C で $2.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ に調整した溶剤

* 【0125】(13)次いで、レジスト非形成部分に以下の条件で電解銅めっきを施し、図 24 に示すような厚さ $15 \mu\text{m}$ の電解銅めっき膜 29 を形成した。

レジスト用組成物を得た。なお、粘度測定は、B 型粘度計 (東京計器、DVL-B 型) で 60rpm の場合はローター No. 4、6 rpm の場合はローター No. 3 によった。

【0132】(19)前記(16)で得られた多層配線基板の両面に、図 27 に示すようにして、この溶剤レジスト用組成物 33 を $20 \mu\text{m}$ の厚さで塗布した。次いで、 70°C で 20 分間、 70°C で 30 分間の乾燥処理を行った後、図 28 に示すように、円パターン (マスクパターン) 34 が描画された厚さ 5 mm のフォトマスクフィルム 35 を密着させて載置し、 $1000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線で露光し、DMTG 現像処理した。そして、更に、 80°C で 1 時間、 100°C で 1 時間、 120°C で 1 時間、 150°C で 3 時間の条件で加熱処理し、図 29 に示すように、はんだパッド部分 36 (パイアホールとそのランド部分 37 を含む) を開口した (開口径 $200 \mu\text{m}$) ソルダレジスト層 (厚み $20 \mu\text{m}$) 38 を形成し、プリント配線板 39 を製造した。

【0133】(20)次に、溶剤レジスト層 38 を形成した基板 39 を、塩化ニッケル 30 g/L、次亜リン酸ナトリウム 10 g/L、クエン酸ナトリウム 10 g/L からなる pH=5 の無電解ニッケルめっき液に 20 分間浸漬して、図 30 に示すように、開口部 36、37 に厚さ $5 \mu\text{m}$ のニッケルめっき層 40 を形成した。更に、その基板を、シアン化金カリウム 2 g/L、塩化アンモニウム 75 g/L、クエン酸ナトリウム 50 g/L、次亜リン酸ナトリウム 10 g/L からなる無電解金めっき液に 93°C の条件で 23 秒間浸漬して、ニッケルめっき層 40 上に厚さ $0.03 \mu\text{m}$ の金めっき層 41 を形成した。

【0134】(21)そして、溶剤レジスト層 38 の開口部に、はんだペーストを印刷して 200°C でリフローすることによりはんだパンパ (はんだ体) 42 を形成し、はんだパンパ 42 を有するプリント配線板 43 を製造した。なお、このプリント配線板では、通常配線 ($75 \mu\text{m}$ 線幅) と微細配線 ($50 \mu\text{m}$ 線幅) の部分を設け、微細配線の部分では、更に、配線密度が疎 ($400 \mu\text{m}$ 間隔) の部分と配線密度が密 ($50 \mu\text{m}$ 間隔) の部分を設けた。

【0135】実施例 2

図 31 は、この例のプリント配線板の断面図である。こ

20

30

40

50

の例では、基本的には実施例 1 と同様であるが、工程(17)において、表層の導体回路（はんだパッド用導体回路）の粗化面を、図 9～図 12 に示すような金属層 51 で被覆した。金属としてはニッケルを用い、被覆には、無電解めっきを用いた。得られたニッケル層の厚さは、 $0.04\mu\text{m}$ であった。

【0136】また、この例では、工程(18)～(21)によって、ソルダーレジスト層 38 の開口部に、図 31 に示すような、ニッケル層 51 上のニッケルめっき層 52 と、その上の金めっき層 53 とを介して、はんだバンプ（はんだ体）54 を形成した。

【0137】実施例 3

基本的には実施例 2 と同様であるが、はんだパッド用導体回路の粗化面を被覆する金属層として、無電解めっきによるニッケル層の代わりに、置換めっきによるスズ層を用いた。このスズ層の厚さは、 $0.03\mu\text{m}$ であった。

【0138】実施例 4

基本的には実施例 2 と同様であるが、はんだパッド用導体回路の粗化面を被覆する金属層として、無電解めっきによるニッケル層の代わりに、無電解めっきによる亜鉛層を用いた。この亜鉛層の厚さは、 $0.05\mu\text{m}$ であった。

【0139】実施例 5

基本的には実施例 2 と同様であるが、はんだパッド用導体回路の粗化面を被覆する金属層として、無電解めっきによるニッケル層の代わりに、蒸着による金属層を用いた。この金属層は、鉄及びコバルトからなり、 $0.05\mu\text{m}$ の厚さを有していた。

【0140】比較例 1 及び 2

基本的には実施例 1 と同様であるが、比較例 1 では、表層の導体回路に、酸化浴（黒化浴）として、 NaOH (10g/L)、 NaClO_2 (40g/L)、 Na_3PO_4 (6g/L) を用い、還元浴として、 NaOH (10g/L)、 NaBH_4 (6g/L) を用いた黒化－還元処理にて粗化面を形成させた。また、比較例 2 は、表層の導体回路に、硫酸銅 3.2×10^{-2} モル/L、硫酸ニッケル 3.9×10^{-3} モル/L、錯化剤 5.4×10^{-2} モル/L、次亜リン酸ナ*

実施例と比較例の評価結果

評価項目	評価部分	実施例 1	比較例 1	比較例 2
レジスト形成後の剥がれ	配線密度－疎	無	無	無
* 1	配線密度－密	無	無	無
ヒートサイクル後の剥がれ	配線密度－疎	無	有	無
* 2	配線密度－密	無	無	無
導体回路の接続不良	配線密度－疎	無	無	無
* 1	配線密度－密	無	無	有
有機残さ	* 3	バイアホール底部	無	有

* 1 顕微鏡（ $\times 50$ ）にて観察。

* 2 ヒートサイクル試験

120℃、-20℃を繰り返し100時間行った。

その後、ソルダーレジスト層を顕微鏡（ $\times 50$ ）にて観察。

* 3 電子走査顕微鏡（ $\times 5000$ ）にて観察

* トリウム 3.3×10^{-1} モル/L、界面活性剤（日信化学工業製、サーフィール 465） 1.1×10^{-4} モル/L、 $\text{pH}=9$ からなる無電解めっき液より銅－ニッケル－リンからなる針状合金によって粗化層を形成させた。比較例 1 及び 2 のプリント配線板においても、実施例 1 と同様の通常配線と微細配線の部分、配線密度が疎の部分と配線密度が密の部分とを設けた。

【0141】比較例 3

基本的には実施例 2 と同様であるが、表層の導体回路に、酸化浴（黒化浴）として、 NaOH (10g/L)、 NaClO_2 (40g/L)、 Na_3PO_4 (6g/L) を用い、還元浴として、 NaOH (10g/L)、 NaBH_4 (6g/L) を用いた黒化－還元処理にて粗化面を形成させた。この例のプリント配線板においても、実施例 1 と同様の通常配線と微細配線の部分、配線密度が疎の部分と配線密度が密の部分とを設けた。

【0142】比較例 4

基本的には実施例 2 と同様であるが、表層の導体回路に、硫酸銅 3.2×10^{-2} モル/L、硫酸ニッケル 3.9×10^{-3} モル/L、錯化剤 5.4×10^{-2} モル/L、次亜リン酸ナトリウム 3.3×10^{-1} モル/L、界面活性剤（日信化学工業製、サーフィール 465） 1.1×10^{-4} モル/L、 $\text{pH}=9$ からなる無電解めっき液より銅－ニッケル－リンからなる針状合金によって粗化層を形成させた。この例のプリント配線板においても、実施例 1 と同様の通常配線と微細配線の部分、配線密度が疎の部分と配線密度が密の部分とを設けた。

【0143】ソルダーレジスト層の剥がれ試験

実施例 1、比較例 1 及び 2 で製造したプリント基板について、ソルダーレジスト層形成後と信頼性試験（ヒートサイクル条件）後に、ソルダーレジスト層の剥がれを試験した。なお、導体回路間の接続不良の有無を、配線密度が疎と密の部分で比較し、開口部底部の有機残さの残りを確認した。結果を表 1 に示す。

【0144】

【表 1】

【0145】表1に示すように、実施例1のプリント配線板では、レジスト層の剥がれや、導体回路の接続不良の発生がなく、有機残さの残りも発見されなかった。比較例1のプリント配線板では、ヒートサイクル後に配線密度が疎の部分で剥がれが発生し、比較例2のプリント配線板では、導体回路の接続不良が発生し、開口部底部に有機残さ残りが確認された。

【0146】ソルダーレジスト層の剥がれ試験及びはんだパンプの剥がれ試験

実施例2～5、比較例3及び4で製造したプリント基板について、はんだパンプ形成後と信頼性試験（ヒートサイクル条件）後に、ソルダーレジスト層及びはんだパンプの剥がれ、クラックなどを検査し、はんだパンプのシェアー強度を測定し、また、チェッカーにて導通試験を行い、断線、短絡の有無を判定した。結果を表2に示す。

【0147】

【表2】

実施例2～5と比較例3及び4の評価

項目	評価項目	判定基準	実 施 例				比 較 例	
			2	3	4	5	3	4
はんだパンプ形成後	レジストの剥がれ	剥がれの有無 ※2	無	無	無	無	有	無
	はんだパンプの剥がれ	剥がれ、クラックの有無 ※2	無	無	無	無	無	有
	導通試験	モニターの結果 ※3	良	良	良	良	良	不良
	はんだパンプのシェアー強度	シェアー強度 (kgf/cm ²) ※4	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	2.0
信頼性試験後 ※1	レジストの剥がれ	剥がれの有無 ※2	無	無	無	無	無	無
	はんだパンプの剥がれ	剥がれ、クラックの有無 ※2	無	無	無	無	無	有
	導通試験	モニターの結果 ※3	良	良	良	良	不良	不良
	はんだパンプのシェアー強度	シェアー強度 (kgf/cm ²) ※4	1.9	1.9	1.9	1.9	1.5	1.5

※1：ヒートサイクル試験（機種 185℃/3分と-65℃/3分）を1

サイクルとして、1000サイクル実施後に測定した。

※2：切断した断面を、顕微鏡（×50）で検査した。

※3：はんだパンプとBGAパッドの導通を確認した。接触抵抗値が1μΩ以下の場合は「良」、接触抵抗値が1μΩを超える場合は「不良」とした。

※4：はんだパンプにプルテスターの先端を取り付けて強固に引っ張り、はんだパンプが取れたときのプルテスターの数値を読みとった。

【0148】表2に示すように、実施例2～5のプリント配線板は、比較例3及び5の配線板と比べ、いずれも、ソルダーレジスト層及びはんだパンプの剥がれ、クラックがなく、導通試験及びはんだパンプのシェアー強度に優れていた。また、信頼性試験後も、ソルダーレジスト層及びはんだパンプの強度が十分に保て、断線、短

【0149】

【発明の効果】上述したように、本発明のプリント配線板では、所定形状の粗化面がはんだパッド用導体回路の表面に形成されており、この粗化面を介してソルダーレジスト層が強固に密着しており、はんだパンプ形成部でソルダーレジスト層が除去されて、導体回路とソルダーレジスト層との接触面積が少なくなった場合や、導体回路が微細配線からなり、配線密度が疎の状態でも、導体回路とソルダーレジスト層との十分な密着性を確保する

ことができる。

【0150】また、本発明のプリント配線板では、はんだパンプ形成用の開口部に露出する粗化面上に、ソルダーレジスト樹脂の残さが残らず、パンプ下金属との密着性に優れ、はんだパンプ形成部に導通不良を引き起こさない。

【0151】さらに、本発明のプリント配線板は、はんだパッド用導体回路の粗化面が金属層で被覆されることによって、ソルダーレジスト層との密着性やパンプ下金属との密着性に優れた形状及び強度が保持されるので、はんだパンプの強度が著しく高まり、はんだパンプの脱落を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明にかかる一例の粗化面の図面代用写真である。

【図2】 本発明にかかる他の例の粗化面の図面代用写真である。

【図3】 本発明にかかる更に他の例の粗化面の図面代用写真である。

20 【図4】 本発明にかかる粗化面の模式図である。

【図5】 本発明にかかる粗化面の模式図である。

【図6】 本発明にかかる粗化面の模式図である。

【図7】 本発明にかかる粗化面の模式図である。

【図8】 本発明にかかる粗化面の模式図である。

【図9】 本発明にかかる他の粗化面の断面図である。

【図10】 本発明にかかる他の粗化面の断面図である。

【図11】 本発明にかかる他の粗化面の断面図である。

30 【図12】 本発明にかかる他の粗化面の断面図である。

【図13】 本発明にかかる一例の多層プリント配線板の製造工程図である。

【図14】 本発明にかかる一例の多層プリント配線板の製造工程図である。

【図15】 本発明にかかる一例の多層プリント配線板の製造工程図である。

【図16】 本発明にかかる一例の多層プリント配線板の製造工程図である。

40 【図17】 本発明にかかる一例の多層プリント配線板の製造工程図である。

【図18】 本発明にかかる一例の多層プリント配線板の製造工程図である。

【図19】 本発明にかかる一例の多層プリント配線板の製造工程図である。

【図20】 本発明にかかる一例の多層プリント配線板の製造工程図である。

【図21】 本発明にかかる一例の多層プリント配線板の製造工程図である。

50 【図22】 本発明にかかる一例の多層プリント配線板

の製造工程図である。

【図 23】 本発明にかかる一例の多層プリント配線板の製造工程図である。

【図 24】 本発明にかかる一例の多層プリント配線板の製造工程図である。

【図 25】 本発明にかかる一例の多層プリント配線板の製造工程図である。

【図 26】 本発明にかかる一例の多層プリント配線板の製造工程図である。

【図 27】 本発明にかかる一例の多層プリント配線板の製造工程図である。

【図 28】 本発明にかかる一例の多層プリント配線板の製造工程図である。

【図 29】 本発明にかかる一例の多層プリント配線板の製造工程図である。

【図 30】 本発明にかかる一例の多層プリント配線板の製造工程図である。

【図 31】 本発明にかかる他の例の多層プリント配線板の断面図である。

【図 32】 針状合金からなる粗化層の図面代用写真である。

【符号の説明】

- 1 錨状部
- 2 窪み部
- 3 稜線
- 4 基板
- 5 銅箔
- 6 銅張積層板

* 7 ドリル孔

8 内層銅パターン（下層導体回路）

9 スルーホール

10, 10a, 11, 11a, 23, 24, 32 粗化面

12, 15, 18 配線基板

13, 14 樹脂層

16, 17 粗化層

19 接着剤層

20, 26 黒円

21, 35 フォトマスクフィルム

22 開口（バイアホール形成用開口）

25 無電解銅めっき膜

27 感光性ドライフィルム

28 めっきレジスト

29 電解銅めっき膜

30 導体回路

31 バイアホール

33 ソルダーレジスト用組成物

34 円パターン（マスクパターン）

36 はんだパッド部分

37 バイアホールとそのランド部分

38 ソルダーレジスト層

39, 43 プリント配線板

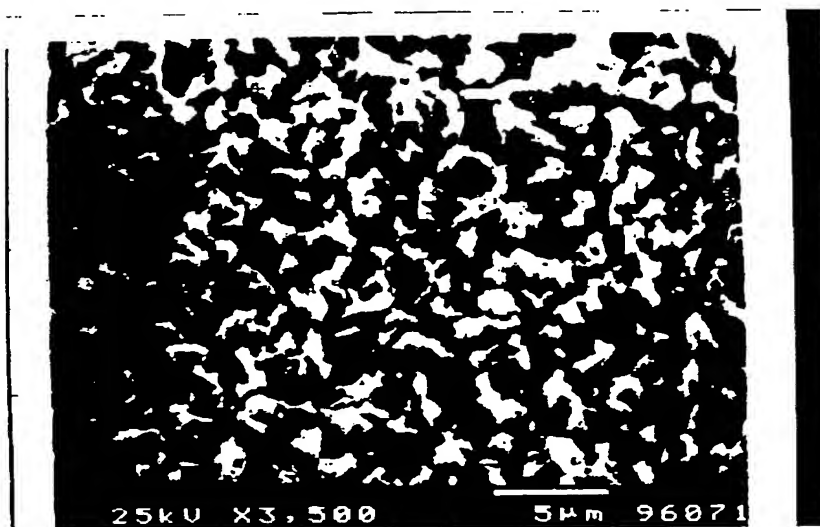
40, 52 ニッケルめっき層

41, 53 金めっき層

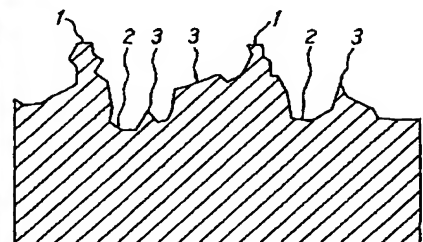
42, 54 はんだパンプ（はんだ体）

* 51 金属層

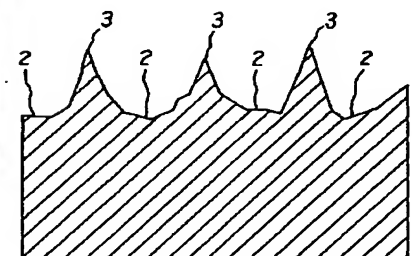
【図 1】



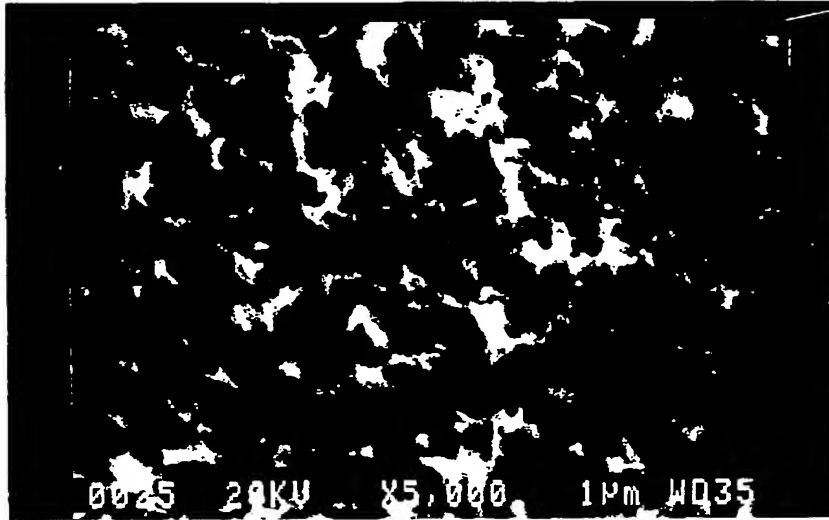
【図 5】



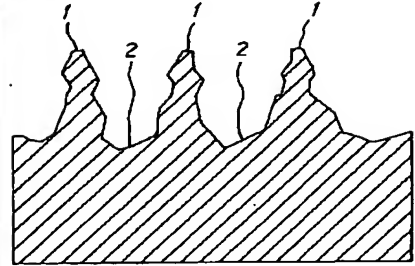
【図 8】



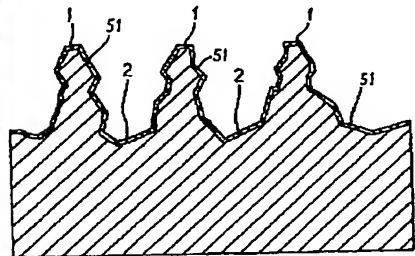
【図2】



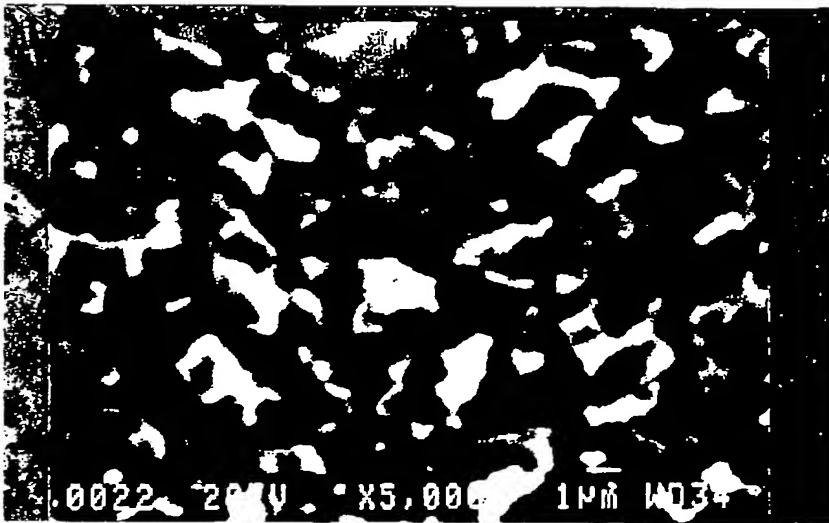
【図6】



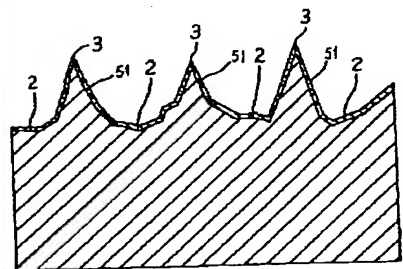
【図10】



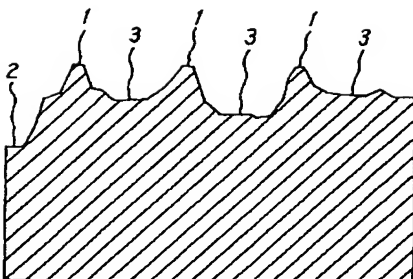
【図3】



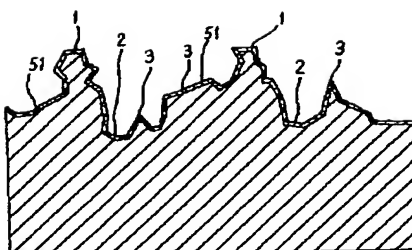
【図12】



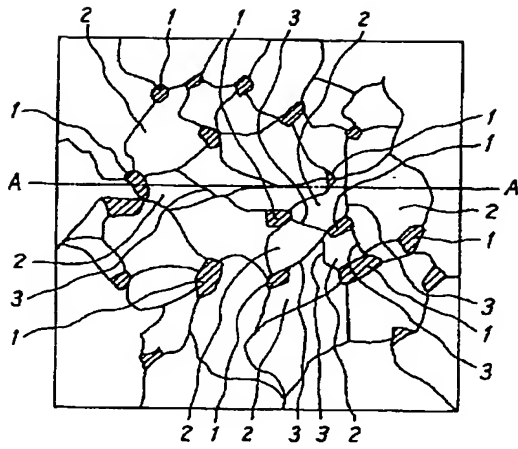
【図7】



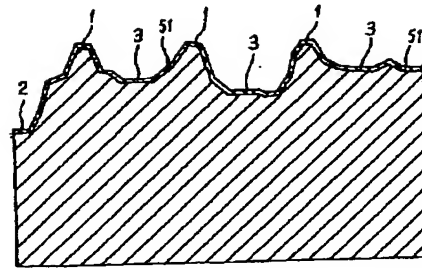
【図9】



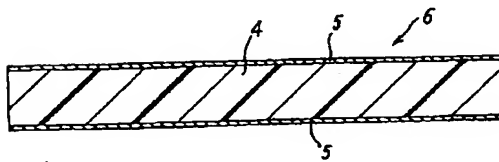
【図 4】



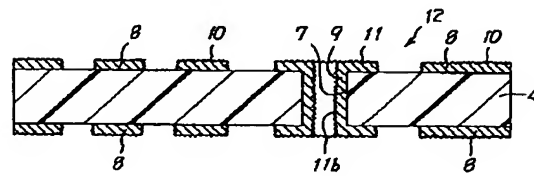
【図 11】



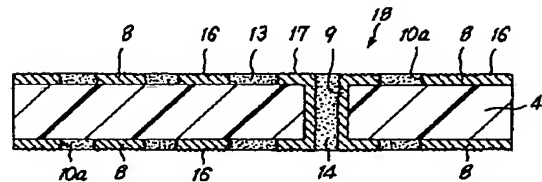
【図 13】



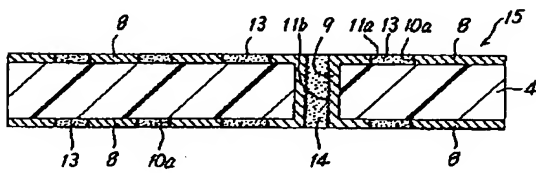
【図 14】



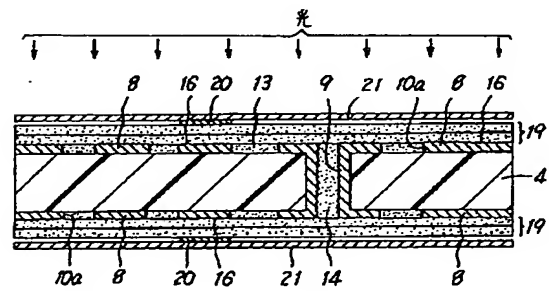
【図 16】



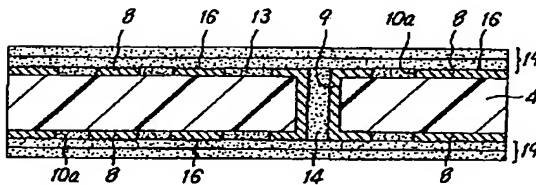
【図 15】



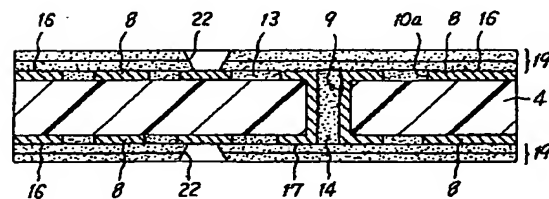
【図 18】



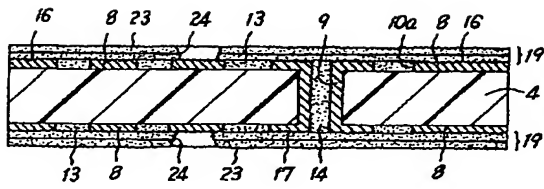
【図 17】



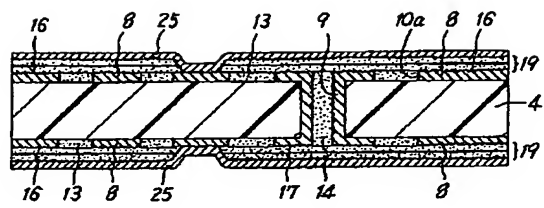
【図 19】



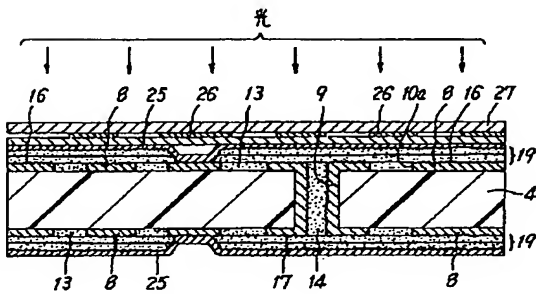
【図20】



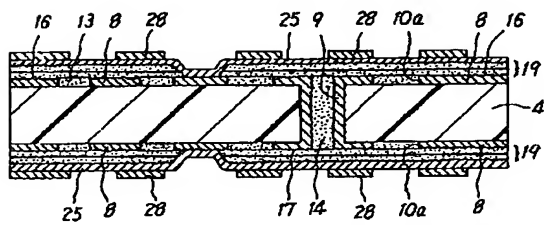
【図21】



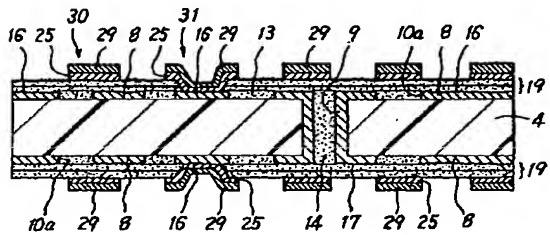
【図22】



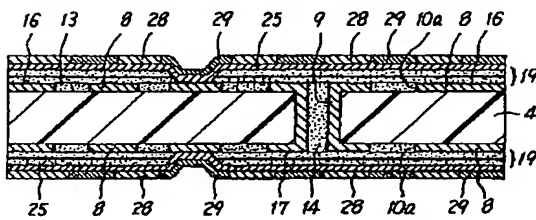
【図23】



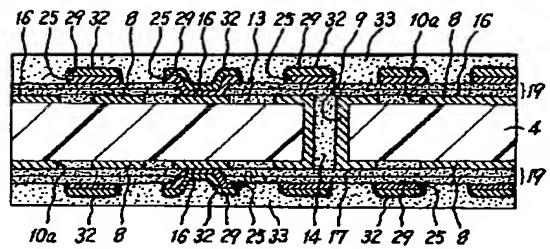
【図25】



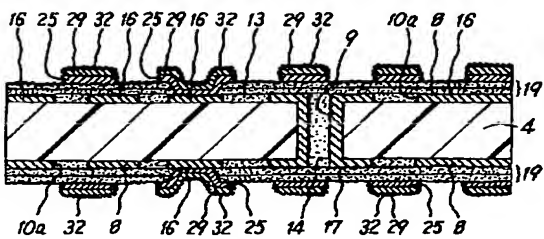
【図24】



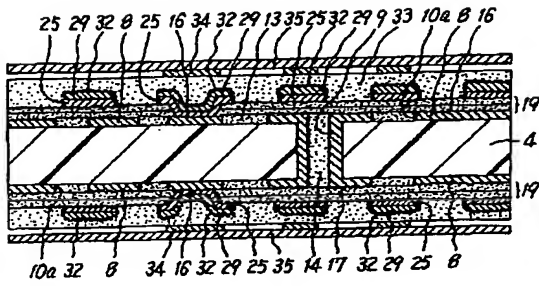
【図27】



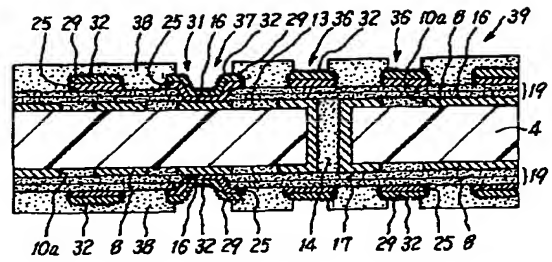
【図26】



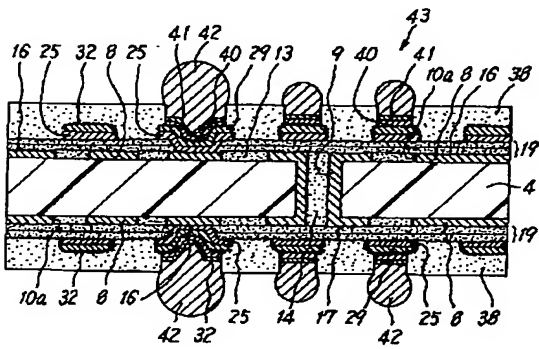
【図28】



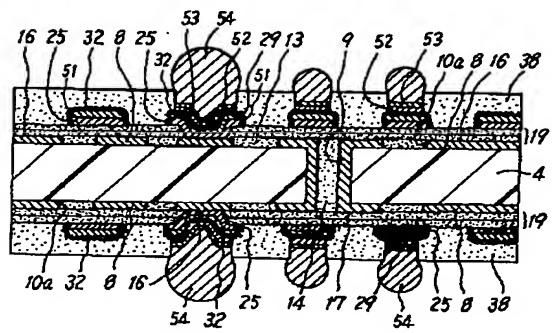
【図29】



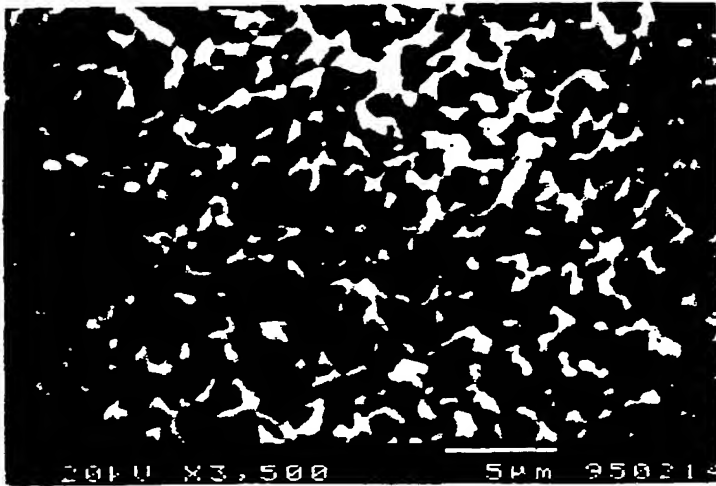
【図30】



【図31】



【図32】



フロントページの続き

フターム(参考) 5E314 AA27 AA32 BB02 DD07 FF05
FF17 GG11
5E319 AA03 AC02 AC18 BB04 GG20
5E343 AA07 AA15 AA16 AA17 AA18
AA22 AA23 BB22 BB24 BB33
BB34 BB35 BB43 BB44 BB45
BB54 CC01 CC33 DD23 DD33
DD43 EE37 EE38 GG03

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.